

**THIN FILM DEPOSITING DEVICE BY CVD, DEPOSITION METHOD
AND CVD MATERIAL AND LIQUID MATERIAL VESSEL USED IN THE
DEVICE OR METHOD**

Patent Number: JP8176826
Publication date: 1996-07-09
Inventor(s): YUKI AKIMASA;; KAWAHARA TAKAAKI;; MAKITA TETSUO;; SANKOU MIKIO;;
ONO KOICHI;; OKUDAIRA TOMOHITO
Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Requested
Patent: ☐ JP8176826
Application
Number: JP19940326971 19941228
Priority Number
(s):
IPC
Classification: C23C16/40; C23C16/44; H01L21/205; H01L21/316; H01L27/108; H01L21/8242
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To form a thin film excellent in electrical characteristics by forming a thin film on a substrate under plural gas heads each capable of independently adjusting the material jetting speed, moving the substrate and forming a thin film.

CONSTITUTION: Plural reaction chambers (b) to (i) are formed in a CVD device. A substrate 17 is introduced into the lower part of the respective reaction chambers (b) to (i) by a mobile susceptor 30. A carrier gas and a reacting gas are supplied to the chambers (b) to (i) from cylinders 1 and 13. A liq. material is vaporized in respective vaporizers 4, and the vaporized material is blown against the substrate 17 from respective gas heads 35. The substrate 17 is heated by respective heating lamps 33 and subjected to a reaction. A film is formed under optimum material conditions and in an optimum thermal atmosphere in the initial, intermediate and final film forming steps.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176826

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

| | | | | |
|--------------------------|------|---------|----------------|---------|
| (51) IntCl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 3 C 16/40 | | | | |
| 16/44 | B | | | |
| H 0 1 L 21/205 | | | | |
| 21/316 | X | | | |
| | | 7735-4M | H 0 1 L 27/ 10 | 6 5 1 |
| | | 審査請求 | 未請求 | 請求項の数19 |
| | | | 〇 L (全 20 頁) | 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平6-326971

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 結城 昭正

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三

菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72) 発明者 川原 孝昭

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三

菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72) 発明者 蒔田 哲郎

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三

菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(74) 代理人 弁理士 高田 守 (外4名)

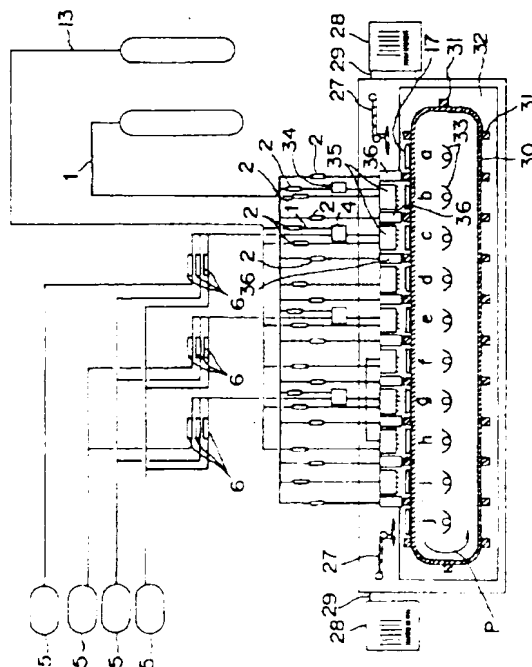
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CVD法による薄膜の堆積装置及び堆積方法並びに該堆積装置又は該堆積方法で用いられるCVD原料及び液体原料容器

(57) 【要約】

【目的】 基板上に、DRAMのキャパシタの絶縁膜として適切な電気特性を備えた薄膜を形成することができる手段を得ることを目的とする。

【構成】 本発明にかかるCVD装置においては、ガスヘッド36及び加熱ランプ33の下で、基板17が成膜処理されつつ移動させられ、これによって成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて、最適な熱雰囲気で成膜が行われ、優れた電気特性を備えた薄膜が形成される。



基板上に薄膜を形成することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項9】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のまま気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

CVD原料として、テトラヒドロフラン[THF]にチタニルジビパロイルメタナート[TiO(DPM)₂]、バリウムジビパロイルメタナート[Ba(DPM)₂]、ストロンチウムジビパロイルメタナート[Sr(DPM)₂]又はチタンテトライソプロポキシド[TTIP]が0.01～1.0モル/リットルの濃度で溶解している溶液を含む液体のCVD原料を用い、

上記液体原料容器を、上記液体のCVD原料を100～5000cc格納することができるように形成し、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて上記基板上にチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜を形成することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項10】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のまま気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記基板として、トランジスタを覆う層間絶縁膜の表面にSrTiO₃膜が堆積され、その上にストレージノードが形成されている基板を用いることを特徴とするCVD法によるキャパシタ誘電体薄膜の堆積方法。

【請求項11】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のまま気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記基板として、トランジスタを覆う層間絶縁膜の表面に20～100オングストロームの厚さのシリコン膜が形成され、その上にストレージノードが形成されている基板を用いることを特徴とするCVD法によるキャパシタ誘電体薄膜の堆積方法。

【請求項12】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のまま気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記薄膜の形成に先立ち、上記基板表面にアルコール蒸気を吹き付けることを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項13】 液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のまま気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記有機金属錯体として、チタンの有機金属錯体であるチタンテトライソプロポキシド[TTIP]とチタニルジビパロイルメタナート[TiO(DPM)₂]とを併用することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項14】 液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のまま気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

薄膜形成初期にはチタンテトライソプロポキシド[TTIP]溶液を供給して薄膜を形成し、次にアニール処理を施し、この後チタニルジビパロイルメタナート[TiO(DPM)₂]溶液を用いて薄膜を形成することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項15】 チタンの有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む、CVD法により基板上にチタンを含む金属酸化物誘電体薄膜を形成するために用いられるCVD原料であって、

上記チタンの有機金属錯体に、チタンテトライソプロポキシド[TTIP]、チタニルジビパロイルメタナート[Ti(O-*i*-Pr)₂(DPM)₂]、チタニルジビパロイルメタナート[TiO(DPM)₂]、チタン(II)ジビパロイルメタナート[Ti(DPM)₂]又はこれらの誘電体のうちの少なくとも2つが含まれることを特徴とするCVD原料。

【請求項16】 それぞれチタンの有機金属錯体が溶媒に溶解している複数の溶液を含む、CVD法により基板上にチタンを含む金属酸化物誘電体薄膜を形成するために用いられるCVD原料であって、上記のすべてのチタン有機金属錯体溶液が、所定の金属酸化物組成が得られるような混合比で予め混合されて均一な溶液となっていることを特徴とするCVD原料。

【請求項17】 上記チタンの有機金属錯体に、チタニルジビパロイルメタナート[Ti(O-*i*-Pr)₂(DPM)₂]、チタニルジビパロイルメタナート[TiO(DPM)₂]、チタン(III)ジビパロイルメタナート[Ti(DPM)₃]又はこれらの誘電体のうちの少なくとも1つが含まれることを特徴とする請求項16に記載されたC

10

20

30

40

50

ンサー(図示せず)の出力に基づいて気化器4を一定温度に加熱・保持するようになっている。なお気化器4の壁温分布を均一にするために、気化器壁はアルミニウム等の熱伝導度の高い金属材料で形成されている。また、ノズル7は、その先端がキャリアガスの流速が最大になる接続管3の絞り部9に位置するよう配置され、該ノズル先端部は供給されたCVD原料の微粒化が効率よく行えるよう斜めにカットされている。

【0007】そして、10は原料ガス輸送管であり、11は上記原料ガス輸送管10を保温するための加熱ヒーターであり、12は原料ガス供給孔であり、13は反応ガス供給管である。ここで、反応ガス供給管13は、酸化剤を供給する。14は反応室15の加熱ヒーターであり、この加熱ヒーター14は反応器壁を加熱することによりCVD原料の再凝縮や粉付着を防止する。16はシリコン等の薄膜形成用基板17(成膜基板)の基板加熱機構(加熱ステージ)である。28はゲート29(ゲートバルブ)を介して反応室15と接続されたロードアンロード室であり、27は反応室15とロードアンロード室28との間で基板17を移動させるハンドラ(基板ハンドラ)である。

【0008】図13は、シリコン基板17の表面に形成されたDRAMのメモリセル断面を拡大して示した模式図である。図13に示すように、このDRAMにおいては、トランジスタ18のドレイン端が、シリコン酸化膜等の絶縁膜からなる層間絶縁膜20に開孔するコンタクトホールに導電性のドーパドポリシリコン等が堆積されてなるプラグ19に接続されている。さらに、このプラグ19は、例えば窒化チタン $[TiN_x]$ 膜などの緻密で導電性を有する薄膜からなるバリアメタル26を介して、平坦な層間絶縁膜20の上に形成された、Ptあるいは酸化ルテニウム膜 $[RuO_2]$ からなるストレージノード21に接続されている。ここで、22はCVD法で形成されたBST膜であり、このBST膜の上に順次、夫々後工程でつくられるセルプレート23と、上部層間絶縁膜24と、アルミ配線25とが形成されている。

【0009】このようなCVD原料及び薄膜堆積装置を使用したCVD法による薄膜の堆積手順(CVDプロセス)は以下のとおりである。すなわち、まず気化器4と原料ガス輸送管10と反応室15とか、各々のヒーター8、11、14、16により所定温度になるまで加熱され、その後基板17がロードアンロード室28からハンドラ27によりゲート29を通して基板加熱機構16の上に移送される。そして、基板17が加熱されて所定温度になると、キャリアガスボンベ(図示せず)が開放され、希釈用のキャリアガスがキャリアガス供給管1から、キャリアガス量調整器2と接続管3の絞り部9とを介して気化器4内に導入される。

【0010】次に、それぞれ $Ba(DPM)_2$ 、 $Sr(DPM)_2$ および $TiO(DPM)_2$ がTHFに溶解させられた各

溶液が、BST膜22の成膜を行うための液体のCVD原料として、各液体原料供給器6、6'、6''からそれぞれ一定流量で気化器側に供給され、これらの各CVD原料がノズル7の先端部で周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、さらに気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。その際、気化しつつある液体表面をキャリアガスが高速で流れるので、CVD原料の気化及び混合が促進される(掃気効果)。そして、原料ガス輸送管10内で気化したCVD原料ガスとキャリアガスとの混合が更に促進され、原料ガス供給孔12から反応室15に導入された混合ガスによりCVD反応で基板17の表面にBST膜が形成(堆積)される。

【0011】このとき、基板17の表面を微細に見ると、ストレージノード21の上面及び側面並びに層間絶縁膜20の表面にBST膜が堆積される。そして、所定の時間が経過した後、CVD原料の供給が停止され、基板17が再びハンドラ27によりロードアンロード室28へ移送され、今回の成膜が完了する。

【0012】なお、原料としてストロンチウムジビバロイルメタナート $[Sr(DPM)_2]$ のTHF溶液と、 $TiO(DPM)_2$ のTHF溶液又はTTIPとを使用し、酸化剤として O_2 を使用してチタン酸ストロンチウム $[SrTiO_3]$ 膜を成膜する場合も、図12に示すような堆積装置を用いて薄膜が形成される。ここで、常温で液体であり蒸気圧が高いTTIPはバブリングで供給されることもある。この場合、気化器4が加熱ヒーター8により250℃程度の所定温度になるまで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定流量の希釈用の不活性キャリアガスがノズル7周辺から気化器4内に噴出させられる。そして、液体原料供給器6から液体のCVD原料である $Sr(DPM)_2$ 及び $TiO(DPM)_2$ のTHF溶液が一定流量で気化器側に供給され、これらのCVD原料がノズル7の先端のエッジ部で周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、さらに気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化したCVD原料ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15側に輸送され、酸化ガス(例えば、 O_2 、 N_2O)と混合される。混合ガスは、一定圧力に保たれた反応室15に導入され、基板加熱機構16により加熱された基板17の表面に、CVD反応により $SrTiO_3$ 膜が形成される。 $TiO(DPM)_2$ の代わりにTTIPを用いて $SrTiO_3$ 膜が成膜される場合は、バブリングによりガス化したTTIPが反応ガス供給管13を通して供給される。なお、薄膜形成に寄与しなかった混合ガスは、排気ラインより真空ポンプを介して外部に排出される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のCVD法による薄膜の堆積手法においては、次のような問題があった。

(1)このようなCVD法による薄膜堆積システムを用い

10

20

30

40

50

が、テトラヒドロフラン[THF]にチタニルジビバロイルメタナート[$\text{TiO}(\text{DPM})_2$]、バリウムジビバロイルメタナート[$\text{Ba}(\text{DPM})_2$]、ストロンチウムジビバロイルメタナート[$\text{Sr}(\text{DPM})_2$]又はチタンテトライソプロポキシド[TTIP]が0.01~1.0モル/リットルの濃度で溶解している溶液を含む液体のCVD原料を100~5000cc保持することができるようになっていて、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させてチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜を形成するようにしていることを特徴とする。

【0024】本発明の第3の態様は、液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を液体のままで気化部へ供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、上記基板との係合面が凸状に膨出してその最大膨出長が10~100 μm となるような形状とされ、薄膜形成時に上記基板を反った状態で保持する基板受け皿が設けられていることを特徴とする。

【0025】本発明の第4の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、上記液体原料供給器として定量ディスペンサが用いられ、かつ薄膜形成終了後に上記定量ディスペンサを溶媒で置換・洗浄する洗浄手段が設けられていることを特徴とする。

【0026】本発明の第5の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、液体のCVD原料を気化器内に供給するための配管に、圧力モニタと圧力調整機構とか設けられていることを特徴とする。

【0027】本発明の第6の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する複数の液体原料容器と、各液体原料容器毎に個別に設けられ該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する複数の液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、一

化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、気化器へのCVD原料供給経路に、各液体原料供給器から気化器に供給される複数の液体のCVD原料を均一に混合する攪拌混合機構が設けられていることを特徴とする。

【0028】本発明の第7の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、予め溶媒が混入された不活性ガスを定常流れて気化器に定常供給する定常供給手段と、上記液体原料供給器から気化器側に供給される液体のCVD原料を上記定常流れに合流させる合流手段とが設けられていることを特徴とする。

【0029】本発明の第8の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて上記基板上に薄膜を形成することを特徴とする。

【0030】本発明の第9の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、CVD原料として、テトラヒドロフラン[THF]にチタニルジビバロイルメタナート[$\text{TiO}(\text{DPM})_2$]、バリウムジビバロイルメタナート[$\text{Ba}(\text{DPM})_2$]、ストロンチウムジビバロイルメタナート[$\text{Sr}(\text{DPM})_2$]又はチタンテトライソプロポキシド[TTIP]が0.01~1.0モル/リットルの濃度で溶解している溶液を含む液体のCVD原料を用い、上記液体原料容器を、上記液体のCVD原料を100~5000cc格納することができるように形成し、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて上記基板上にチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜を形成することを特徴とする。

【0031】本発明の第10の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のC

10

20

30

40

50

れる。また、1回の成膜毎に、液体原料供給器及びその配管系並びにノズル内部に残っているCVD原料溶液が溶媒で置換されて排出される。

【0045】本発明の第5の態様によれば、圧力調整機構によって配管内の圧力が低下し、溶媒のみが気化し、固体の原料が析出するのが防止される。

【0046】本発明の第6の態様によれば、攪拌混合機構(スワラ)によって複数のCVD原料溶液がその内部で均一に混合される。

【0047】本発明の第7の態様によれば、予め溶媒が混入された不活性ガスが気化器に定常供給され、この定常流れに液体原料供給器から供給されるCVD原料溶液が合流してゆく。

【0048】本発明の第8の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な熱雰囲気中で成膜が行われる。

【0049】本発明の第9の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な原料、組成、熱雰囲気で成膜が行われる。

【0050】本発明の第10の態様によれば、層間絶縁膜の上の SrTiO_3 [ST]膜によって薄膜例えばBST膜の結晶化が促進される。

【0051】本発明の第11の態様によれば、隣接したストレージノード間の層間絶縁膜の上のシリコン膜によって薄膜例えばBST膜がアモルファス化される。

【0052】本発明の第12の態様によれば、エタノールの吸着により層間絶縁膜の表面への薄膜例えばBST膜のブリカーサの吸着が促進される。

【0053】本発明の第13の態様によれば、析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れた $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ の2つの成分に基づく酸化膜が同時に堆積されてゆく。

【0054】本発明の第14の態様によれば、成膜初期にはTTIP溶液による膜質が緻密で均一な膜厚を有する下地膜が形成される。次にアニール処理により結晶化が進行する。その上に $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 溶液による酸化膜が連続的に成長していく。

【0055】本発明の第15の態様によれば、CVD原料に基板に対する析出性及び段差被覆性が異なる複数のチタン金属錯体が含まれるので、このCVD原料を用いると成膜時にこれらのチタン金属錯体が同時に供給される。

【0056】本発明の第16の態様によれば、CVD原料中の成膜種である全ての金属錯体が単一の溶液となっているので、このCVD原料を用いると上記溶液が1つの原料供給系を通して気化器に輸送され、常に混合時点の組成比を保ったままでCVD原料が供給される。

【0057】本発明の第17の態様によれば、CVD原料に、相互に配位子の置換反応が起こらない有機金属錯体が含まれるので、このCVD原料を用いると各金属錯体が単体として長期に渡って安定に保存される。

【0058】本発明の第18の態様によれば、液体原料容器にCVD原料溶液を攪拌する機能が備えられているので、比重が異なる有機金属錯体が常に均一に混合された状態となる。

【0059】本発明の第19の態様によれば、成膜初期にはスパッタによりBST薄膜が形成される。次にアニール処理により結晶化が進行する。その上に $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 溶液による酸化膜が連続的に成長していく。

【0060】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。
 <第1実施例>図1は、本発明の第1実施例にかかる、CVD法によるBST成膜プロセス用の薄膜の堆積装置(以下、これをCVD装置という)の概略構造を示す模式図である。なお、図1において、図12に示す従来のCVD装置と共通の部材には図12の場合と同一の番号を付している。図1に示すように、この本発明にかかるCVD装置には、b~iの8個の反応室が設けられている。なお、aは基板17の搬入位置であり、jは基板17の搬出位置である。図1において、1と13とは、それぞれアルゴンなどのキャリアガスを供給するキャリアガス供給管と、酸素や N_2O 等の酸化剤を供給する反応ガス供給管とである。2(複数)はマスフローコントローラ等のキャリアガス量調整器である。なお、図1中では紙面の都合上、一部のキャリアガス量調整器への付番は省略されている。5、5、5、5はそれぞれ $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ と $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ と $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ と TTIP とをTHFに溶解させた溶液(CVD原料)を100~5000cc保持(蓄積)することができる液体原料容器であり、6(複数)は計量ポンプや液体マスフローコントローラ等の液体原料供給器(液体原料定量供給器)であり、4(複数)は気化器であり、35(複数)はCVD原料蒸気と酸化剤とを混合して基板17に吹き付けるガスヘッドである。なお、図1中では紙面の都合上、一部の気化器及びガスヘッドへの付番は省略されている。

【0061】30は矢印P方向に回転して基板17を搬送するベルトコンベアタイプの移動型サセブタである。31は基板17よりやや厚手のスパーサであり、このスパーサ31は下面に不活性ガスの吹き出し孔を有する反応室の仕切り36と対向して、ガスの拡散する隙間を1mm以下に小さくする。33(複数)は基板17の加熱用ランプであり、34はエタノール蒸気発生装置である。なお、図1中では紙面の都合上、一部のスパーサ、仕切り及び加熱用ランプへの付番が省略されている。32は反応室と同じ真空度の真空室であり、27はハンドラ(基板ハンドラ)であり、29はゲート(ゲートシャッタ)であり、28はロードアンロード室である。

【0062】図2は、移動型サセブタ30に設けられるシリコン基板17を保持するための石英製の基板受け皿40の断面図である。この基板受け皿40の表面(基板17との係合面)は凸状に突出した形状とされ、そ

膜の形成を充分なスループットで実現することができる。

【0076】反応室b,dは初期膜を成長させるものであるが、ここで、CVDではなく、BST膜のスパッタ法により形成した反応室dでアニールを行なっても優れた初期膜を形成することかできる。

【0077】<第2実施例>以下、本発明の第2実施例を説明する。図5は、シリコン基板17の表面のDRAMのストレージノードまわりの断面の模式図である。図5において、19は導電性のドーパントポリシリコンなどでできたプラグ19であり、26は例えば窒化チタン $[Ti_2N_4]$ 膜などの緻密で導電性を有す薄膜でできたバリアメタルであり、21はPtや酸化ルテニウム膜 $[RuO_4]$ でできたストレージノードであり、38は層間絶縁膜20の表面に予め堆積しておいたチタン酸ストロンチウム $[ST]$ 膜であり、22は本発明にかかるCVD装置で形成されたBST膜である。

【0078】この第2実施例にかかるDRAMにおいては、CVD BST膜の結晶性は下地に大きく影響されるが、層間絶縁膜20の表面のST膜38は成膜後アニール等の熱処理により結晶化されており、したがって、その上に形成されるBST膜の結晶性が改善される。同時にストレージノード側面下端のBST膜結晶性も改善される。

【0079】第2実施例によれば、CVD層間絶縁膜20の表面にST膜38が堆積されるとともに、コンタクトホール開孔とプラグ19とが形成され、その上にストレージノードが形成された基板が用いられるので、ストレージノード側面下端のBST膜の結晶性が改善され、より高い電気容量が確保され、リーク電流が低減され、信頼性の向上が期待される。

【0080】<第3実施例>以下、本発明の第3実施例を説明する。図6は、シリコン基板17の表面のDRAMのストレージノードまわりの断面の模式図である。図6において、19は層間絶縁膜20に形成されたコンタクトホールを導電性のドーパントポリシリコンなどを堆積させてできたプラグであり、26は例えば窒化チタン $[Ti_2N_4]$ 膜などの緻密で導電性を有す薄膜で出来たバリアメタルであり、21はPtや酸化ルテニウム膜 $[RuO_4]$ でできたストレージノードであり、39は層間絶縁膜20の表面に残存するプラグ19を形成したシリコン膜であり、22は本発明にかかるCVD装置により形成されたBST膜である。

【0081】この第3実施例においては、層間絶縁膜20に形成されたコンタクトホールにドーパントポリシリコン膜などが堆積させられ、次いでエッチバックにより層間絶縁膜20の表面のポリシリコン膜を除去する際にドーパントポリシリコン膜が残されている。そして、残存ポリシリコン膜39の上に、バリアメタル26と、Ptや RuO_4 等の電極材料が堆積されてなるストレージノード

21とが形成されている。このとき、ストレージノード加工時のオーバーエッチにより、残存するポリシリコン膜39は50オングストローム以下になる。ポリシリコン膜39は、アイランド状に点在するのが望ましい。この基板17上にBSTのペロブスカイト結晶を比較的高いウエハ温度条件(500~650°C)で成長させるとストレージノード表面のBST膜22の誘電率が容易に向上する一方、層間絶縁膜20の表面にはシリコン膜がありBST膜の成膜時にシリコンがBST膜中に拡散してペロブスカイト結晶化を阻害することになり、層間絶縁膜20上のBST膜のみがアモルファス化される。同時にポリシリコン膜39が酸化されて SiO_2 となるので、隣接するストレージノード間でのショートの心配はない。第3実施例によれば、ストレージノード上層間絶縁膜20上のBST膜22のみがアモルファス化されるため、誘電率が低下し、ストレージノード間の独立性が改善される。

【0082】<第4実施例>以下、本発明の第4実施例を説明する。以下の実施例では、有機金属錯体原料として $Sr(DPM)_2$ とTTIP又は $TiO(DPM)_2$ を使用し、これらを溶解する溶媒としてTHFを使用し、酸化剤として O_2 を使用して $SrTiO_3$ を成膜する例を示す。なお、以下の実施例では、図12に示す従来のCVD装置と共通の部材には図12の場合と同一の番号を付し、従来技術での記載と重複する点については適宜その説明を省略する。

【0083】図7は、本発明の第4実施例にかかる溶液原料を用いるCVD装置の概略を示す模式図である。図7において、46は定量ディスペンサであり、47は溶媒供給管49でもって定量ディスペンサ46と接続された溶媒容器でありその中にはTHFが保持されている。48は液体原料容器でありこの第4実施例ではその中には $Sr(DPM)_2$ をTHFに溶解させた溶液が入れている。その他については、図12に示す従来のCVD装置と同様である。

【0084】次に動作について説明する。通常の成膜においては予め気化器4をヒーター8により250°C程度の所定温度まで加熱しておき、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。定量ディスペンサ46には一度の成膜に必要なCVD原料溶液が充填される。そして、定量ディスペンサ46よりCVD原料溶液 $[Sr(DPM)_2 + THF]$ を一定速度で押し出す。なお、定量ディスペンサ46は押し出し速度が安定かつ高精度に制御できることが必要である。CVD原料溶液はノズル7の先端のエッジ部に到達すると周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。後は従来技術と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス(例えば、 O_2 、 N_2O)とを混合し、基板加熱機構16によ

にかかるCVDプロセスを図9を用いて説明する。図9において、5は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する液体原料容器であり、53は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する第2の液体原料容器である。そして、6は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液の流量をコントロールする液体原料供給器であり、54は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液の流量をコントロールする液体原料供給器である。13は酸化剤及びバブリングにより発生したTTIPガスを供給する反応ガス供給管である。また、17は表面にサブ μm ~1 μm 程度の段差形状を有する超LSI作製用基板である。

【0097】次に、プロセスフローについて説明する。気化器4がヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。ここで2つの液体原料供給器6、54からそれぞれ $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液と $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液とを一定量供給すると、液体のCVD原料はノズル7の先端から噴出した後、直ちに周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15側に輸送される。他方、TTIPは窒素などの不活性ガスによりバブリングしてガス化し(図示せず)、酸化ガス(例えば、 O_2 、 N_2O)とともに反応ガス供給管13を通して反応室15に導入する。一定圧力に保たれた反応室15に導入されたこれらの混合ガスは、基板加熱機構16(加熱ステージ)により加熱された成膜基板17の表面に吹き付けられ、CVD反応により基板上に SrTiO_3 が堆積してゆく。その際、析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れた $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ の2つの成分が相補的に作用し、成膜後の薄膜は段差被覆性と膜質の均一性とを兼ね備えた SrTiO_3 膜となる。なお、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 単独では薄膜の組織が極めて不均一となった。450~500℃の低温では膜質の改善効果が顕著である。なお、この例ではTTIPをバブリング供給する場合について説明したが、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ と同様に溶媒に溶解して溶液として気化供給しても良い。また、ここでは SrTiO_3 膜を例にとって説明したが、Tiを含む他のペロブスカイト構造を有する金属酸化物あるいはその固溶体、例えば PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 BaTiO_3 、 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 等であっても同様な効果が得られる。

【0098】第8実施例にかかるCVDプロセスではチタン有機錯体として析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れた $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ とを併用している。2つの成分に基づき酸化膜が同時に堆積してゆき、成膜後の薄膜は段差被覆性と膜質の均一性を兼ね備えたCVD膜となる。

【0099】<第3実施例>以下、本発明の第3実施例

にかかるCVDプロセスを図9を用いて説明する。図9において、5は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する原料容器であり、53は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する液体原料容器であり、6は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液用の液体原料供給器であり、54は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液用の液体原料供給器である。13は酸化剤及びバブリングにより発生したTTIPガスを供給する反応ガス供給管であり、17は表面にサブ μm ~1 μm 程度の段差形状を有する超LSI作製用基板である。

【0100】次にプロセスフローについて順を追って説明する。気化器4がヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。ここで、液体原料供給器6から $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を一定量供給すると、この液体のCVD原料はノズル7の先端から噴出した後、直ちに周囲の高速希釈ガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15に輸送される。一方、TTIPは窒素などの不活性ガスによりバブリングしてガス化し、酸化ガス(例えば、 O_2 、 N_2O)とともに反応ガス供給管13を通して反応室15に導入する。一定圧力に保たれた反応室15に導入されたこれらの混合ガスは、基板加熱機構16(加熱ステージ)により加熱された成膜基板17の表面に吹き付けられ、CVD反応により SrTiO_3 膜が成長する。ここで基板加熱機構16を450~500℃の比較的低温に設定すると、結晶化は不十分にしか進行せず、粒径が極めて小さい多結晶膜、あるいは非晶質膜が生成する。このままTTIPを供給しながら SrTiO_3 膜を成長させた場合、十分な粒成長を伴わず多結晶膜あるいは非晶質膜としかかなり得ないので、膜厚が10~30nmに達した時点でいったん原料の供給を絶って成膜を止め、例えば赤外線ランプを使用して、700℃で10秒程度のアニールを行って結晶成長を進行させる。この時点で、粒径10~300nmの結晶核が基板17の段差上面及び段差側面に均一に分散した状態となっている。なお、アニール法は薄膜の結晶化を進める方法であればとくには限定されず、レーザアニール、UVアニールなどのアニール手段の他、酸素雰囲気、オゾン雰囲気などの酸化雰囲気を選択しても良い。この後、液体原料供給器6から $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を供給し、液体原料供給器54から $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を供給し、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ による SrTiO_3 膜を成長させる。この場合、下地には SrTiO_3 の結晶核があるため $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ の親和性が高くなり、成膜はこの結晶核を中心として連続的に進行する。また、その際、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ を用いているので段差側面でも成膜が進行するのはいうまでもない。以上の成膜プロセスを経ることにより、段差被覆性に優れ、均一な膜厚・膜質を備えた Sr

【0109】次に、プロセスフローについて説明する。気化器4をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱した後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給して該キャリアガスをノズル7周辺より気化器4内に噴出させる。ここで、液体原料供給器6から混合THF溶液をCVD原料として一定速度で供給すると、該CVD原料がノズル7の先端から噴出した後直ちに周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。その際、気化ガス中のBa(DPM)₂とSr(DPM)₂とTTIPの比率は元の原料の混合比のまま保持される。気化ガスは、原料カス輸送管10を通して反応室15に輸送される。酸化ガス(例えば、O₂、N₂O)は反応ガス供給管13を通して反応室15に導入される。一定圧力に保たれた反応室15に導入されたこれらの混合ガスは、基板加熱機構16により加熱された成膜基板17の表面に吹き付けられ、CVD反応により基板上に(Ba,Sr)TiO₃が堆積してゆく。得られた(Ba,Sr)TiO₃の元素組成比を蛍光X線分析法により求めたところ、10回連続で成膜した場合の元素組成比(Ba+Sr)/Tiの変動は、各元素を個別に供給した場合は±5%であるのに対し、混合原料を用いた場合は±2%に改善されていることがわかった。

【0110】なお、ここではSrTiO₃膜を例にとり説明してきたが、Tiを含む他の金属酸化物あるいはその固溶体、例えばPbTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃、BaTiO₃、(Ba,Sr)TiO₃等のペロブスカイト構造を有する複酸化物、Bi,Ti₂O₇等の他の複酸化物であっても同様の効果が得られる。

【0111】上記実施例では、チタン系原料としてTTIPを使用した場合について説明したが、このような混合溶液を2ヶ月間にわたり使用した場合、気化器4内に発生する気化残渣量が約20%増加し、Ba及びSrの含有率が低下するといった現象がみられた。TTIP中のO-*i*-Pr基が、Ba(DPM)₂及びSr(DPM)₂中のDPM配位子と置換反応を起こし、Ba(O-*i*-Pr)₂、Sr(O-*i*-Pr)₂などの低蒸気圧物質が生成されていることが確認された。このため、チタン系原料としてO-*i*-Pr基を含まないTiO(DPM)₂又はTi(DPM)₂を用いたところ、各原料を個別に供給した場合と同等の気化残渣量となり、Ba及びSrの含有率が低下するといった異常が解消された。なお、Ti(O-*i*-Pr)₂(DPM)₂を混合した場合についても実用上問題はないことが確認されている。

【0112】このような本発明の第1の態様にかかるCVD原料を用いると、成膜種である全ての金属錯体が単一の溶液となっていて、1つの原料供給系を通して気化器に輸送されるので、常に混合時点での組成比が保たれたまま原料が供給され、繰り返し成膜した場合の組成再現性を向上させることができる。また、本発明の第1

7の態様にかかる原料選択を行うことにより、長期にわたり安定して原料を使用することができる。

【0113】<第12実施例>以下、本発明の第12実施例にかかる液体原料容器について説明する。図11は、本発明にかかるCVD原料容器の断面図である。図11において60はVCR継ぎ手であり、61は開閉バルブであり、62は圧送カス導入管であり、63は液体原料排出用配管であり、64はシール用Oリングであり、65は固定ネジであり、66は液体のCVD原料であり、67はスターラであり、68は容器蓋であり、69は液体原料容器本体である。

【0114】この容器中には、Ba(DPM)₂とSr(DPM)₂とTTIPとをそれぞれ1:1:1のモル比でTHFに溶解させた溶液が保持されている。各成分の濃度は0.5mol/lとなるように調整されている。この原料容器を、図12に示すようなCVD装置に接続し、スターラ67でCVD原料を攪拌しつつ、(Ba,Sr)TiO₃を成膜し、10回連続して成膜を行ったときの組成の変動を調べた。成膜手順及び分析手段は第5実施例の場合と同様である。原料を攪拌した場合は、原料を攪拌しない場合に比べて、元素組成比(Ba+Sr)/Tiの変動が約半分に改善され、±1%以内に抑制されることがわかった。

【0115】このような液体原料容器を用いると、成膜中に原料が攪拌されているので、比重の異なる有機金属錯体が均一に混合され、供給される原料の成分比、ひいては成膜されるCVD膜の元素組成比の変動が抑制される。

【0116】

【発明の効果】本発明の第1の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な熱雰囲気中で成膜が行われるので、優れた電気特性の薄膜が形成される。

【0117】本発明の第2の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な原料組成、熱雰囲気中で成膜が行われるので、優れた電気特性のBST膜の形成が充分なスループットで実現される。

【0118】本発明の第3の態様によれば、下地Ptの格子定数が薄膜例えばBST膜の格子定数に近づくので、結晶化が促進される。

【0119】本発明の第4の態様によれば、定量ディスペンサ方式の液体原料供給器によって、1回の成膜に必要な量のCVD原料溶液が一定速度で気化器に送り込まれる。また、1回の成膜毎に、液体原料供給器及びその配管系並びにノズル内部に残っているCVD原料溶液が溶媒で置換されて排出されるので、これらのCVD原料供給系内にCVD原料溶液が残留しない。

【0120】本発明の第5の態様によれば、圧力調整機構によって配管内の圧力が低下するのが防止されるので、CVD原料溶液中の溶媒が先行気化しない。

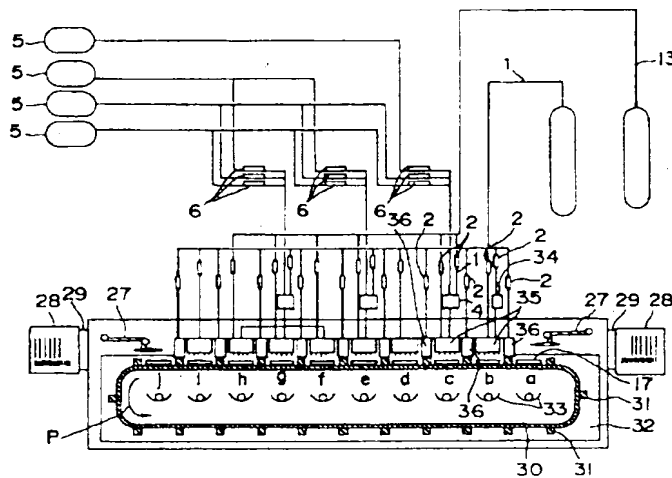
31

構、17 基板、18 トランジスタ、19 ポリシリコンブラグ、20 層間絶縁膜、21 ストレージノード、22 BST膜、26 バリアメタル、27 ハンドドラ、28 ロードアンロード室、29 ゲート、30 移動型サセプタ、31 スペーサ、33 加熱ランプ、34 エタノール蒸気発生装置、35 ガスヘッド、36 仕切り、37 改質層、38 ST膜、39*

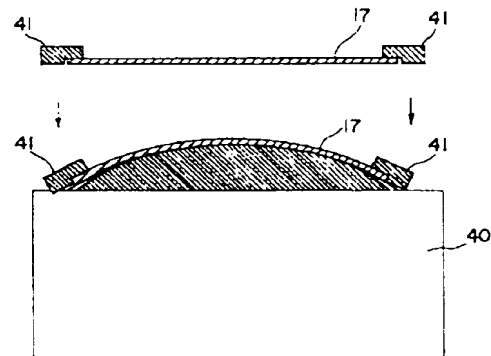
32

* シリコン膜 40 基板受け皿、41 押え部材、42 加圧管、46 定量ディスペンサ、47 溶媒容器、49 溶媒供給管、50 圧力モニタ、51 圧力調整機構、53 液体原料容器、54 液体原料供給器、55 スワッチ、56 ベースガス導入管、57 ベースガス量調整器、59 溶媒流量コントローラ。

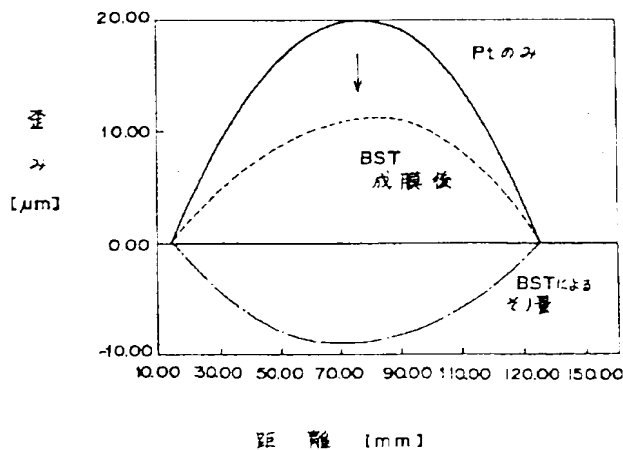
【図1】



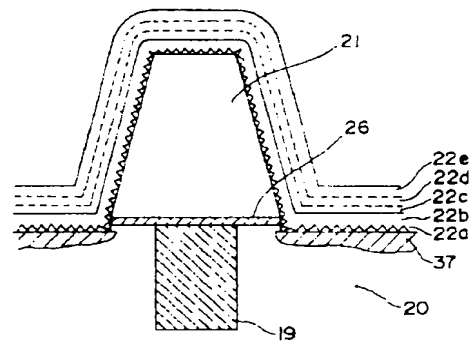
【図2】



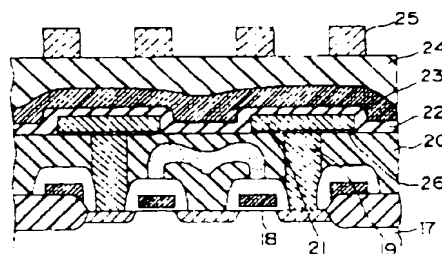
【図3】



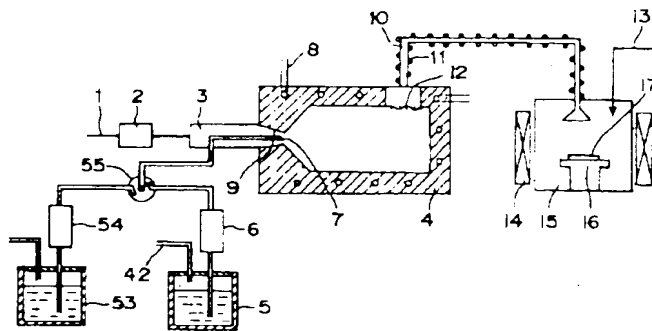
【図4】



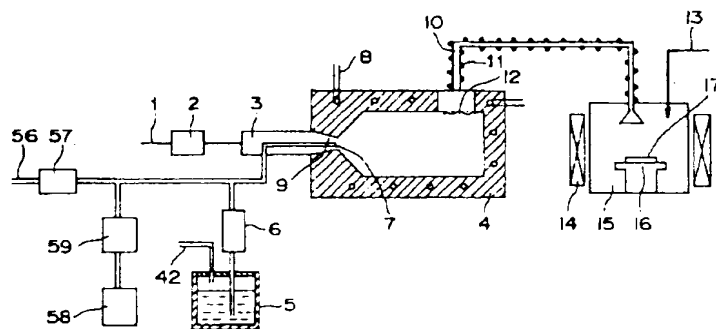
【図5】



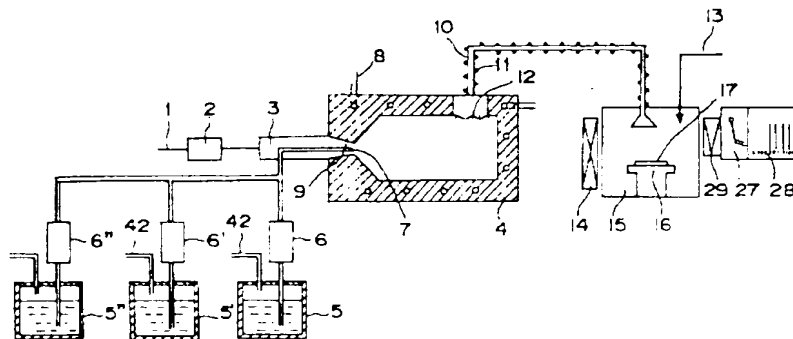
【図9】



【図10】



【図12】



(117018C)

Teilübersetzung

(Offenlegung)

Entgegenhaltung 2:

JP Pat.-Offenlegung Nr. 08-176826 vom 09.07.1996

Anmeldung Nr. 06-326971 vom 28.12.1994

Anmelder: Mitsubishi Denki K.K., Tokyo, Japan

Titel: Vorrichtung und Verfahren zur Anlagerung eines
Dünnsfilms im CVD-Verfahren, sowie CVD-Materialien und
Flüssigkeitsbehälter für diese Vorrichtung bzw. dieses
Verfahren

Patentansprüche:

.....

12. Verfahren zur Anlagerung eines Dünnsfilms im CVD-
Verfahren, in welchem in Flüssigkeitsbehältern (5) gehaltene
flüssige CVD-Materialien in flüssigem Zustand mittels
Flüssigkeitszuführern (6) in Vergasungsgeräte eingeführt und
in den Vergasungsgeräten (4) auf hohe Temperatur aufgeheizt
und vergast werden, wobei mittels der so vergasten CVD-
Materialien ein Dünnsfilm auf dem Substrat in der
Reaktorkammer gebildet wird, dadurch gekennzeichnet,
daß vor der Bildung des Dünnsfilms die Oberfläche des Substrat
mit Alkoholdampf besprüht wird.

.....(Ansprüche 13 bis 19).....

Ausführliche Erläuterung der Erfindung (Auszug):

.....

[0052]

Gemäß der erfindungsgemäßen zwölften Ausführungsform wird Ethanol adsorbiert, wodurch die Adsorption der Precursoren des Dünnsfilms, wie BST(Bariumstrontiumtitanat)-Films, an der Oberfläche des interlamellaren Isolationsfilms beschleunigt wird.

.....

[0061]

Die Bezugsziffer 30 bezeichnet einen Substratträger vom Fließband-Typ, welcher in Pfeilrichtung P gedreht wird und das Substrat 17 transportiert. Zwischenstücke 31, die etwas dicker als das Substrat sind, sind derart vorgesehen, daß sie den Trennwänden 36 der Reaktorkammern gegenüberliegen, die an der unteren Seite Abbläslöcher für Inertgas aufweisen, wodurch der Spalt für die Gasdiffusion auf 1 mm oder weniger eingestellt wird. 33 bezeichnet mehrere Lampen zur Beheizung des Substrats 17, und 34 einen Ethanoldampf-Erzeuger. Aus Platzgründen sind in Fig. 1 die Bezugsziffern für die Zwischenstücke, Trennwände und Beheizungslampen zum Teil ausgelassen. Ziffer 32 bezeichnet eine Vakuumkammer, deren Vakuumgrad gleich demjenigen der Reaktorkammern ist. Ziffer 27 bezeichnet einen "Handler" (Substrat-Handler), 29 ein Tor (Tor-Shutter) und 28 eine Ein- und Ausschleuskammer.

.....

[0065]

In der Reaktorkammer b wird von dem Ethanoldampf-Erzeuger 34

Ethanol dampf zusammen mit Trägergas auf die Substratoberfläche aufgesprüht und an der Oberfläche des interlamellaren Isolationsfilms 20 auf dem Substrat adsorbiert, wodurch eine modifizierte Schicht gebildet wird. Die Oberfläche des interlamellaren Isolationsfilms 20 ist im wesentlichen hydrophil und absorbiert stabil den hydrophoben Ausgangstoffdampf nicht, aber Adsorption von Ethanol macht die Oberfläche des Isolationsfilms 20 hydrophob und ermöglicht so Adsorption des Ausgangstoffdampfs.

[0066]

In die Reaktorkammer c werden $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ (Strontium-dipivaloylmethanat) und TTIP (Titan-tetra-isopropoxid) eingeführt, wodurch ein Anfangs-Strontiumtitanat(ST)-Film 22a einer Dicke von 50 bis 100 Å gebildet wird. Der aus TTIP hergestellte ST-Film kristallisiert auf verschiedenen Substraten leichter als der BST-Film, so daß ein Perovskit-Anfangsfilm relativ geringer Dicke und überlegener Kristallisierbarkeit erhalten wird.

[0067]

In der Reaktorkammer d erfolgt keine Filmbildung. Das Substrat 17 wird durch die IR-Beheizungs Lampen 33d auf eine hohe Temperatur (700 bis 800°C) aufgeheizt. Im Bereich von 700 bis 800°C tritt Strukturänderung des Perovskit-Kristalls im BST-System auf, so daß die Kristallisation des Anfangs-ST-Films 22a beschleunigt wird.

.....